

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **261 613 A1**

4(51) C 25 D 3/38
C 25 D 21/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 D / 303 566 3

(22) 05.06.87

(44) 02.11.88

(71) VEB Galvanotechnik Leipzig, Torgauer Straße 76, Leipzig, 7050, DD

(72) Liebscher, Heinz, Prof. Dr. rer. nat.; Löwe, Holger, Dr. rer. nat.; Nutsch, Rolf, Dr.-Ing.; Baum, Klaus-Dieter; Rempt, Wolfgang, Dr.-Ing.; Vieweger, Ulrich, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten mit dimensionsstabiler Anode

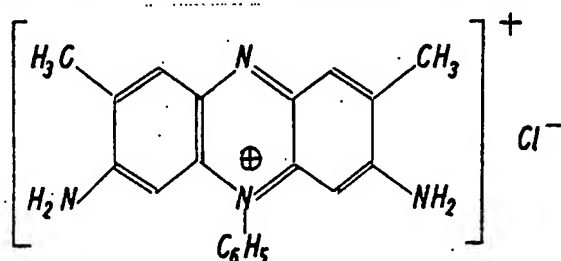
(55) Elektrolytische Kupferabscheidung, dimensionsstabile Anode, glatte Kupferschichten, hochglänzende Kupferschichten, reversibel umsetzbare Stoffe, oxidative Zerstörung, Disulfide, Polyether, organische Basen
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten mit dimensionsstabiler Anode unter Verwendung von Zusätzen zur Erzeugung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise von glatten und hochglänzenden Schichten. Durch die Verwendung von reversibel elektrochemisch umsetzbaren Stoffen als Zusätze zum Elektrolyten wird eine oxidative Zerstörung der für die funktionellen Eigenschaften wirksamen Zusätze vermieden. Die wirksamen Zusätze bestehen aus einem wasserlöslichen Disulfid, einem wasserlöslichen Polyether und einer organischen Base.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten mit dimensionsstabiler Anode unter Verwendung von Zusätzen zur Erzeugung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise von glatten und hochglänzenden Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem bekannten Elektrolyten 10^{-3} Mol/l bis 1 Mol/l eines elektrochemisch reversibel umsetzbaren Zusatzstoffes, wie $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oder SnCl_2 , einzeln oder in Kombination, vorzugsweise 10^{-2} Mol/l $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, mit 0,1 bis 50 mg/l eines wasserlöslichen Disulfides und 1 bis 500 mg/l eines wasserlöslichen Polyethers, sowie 1 bis 20 mg/l einer organischen Base zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wasserlösliches Disulfat vorzugsweise 4 mg/l $\text{KO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$ zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wasserlöslicher Polyether vorzugsweise 20 mg/l $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{30}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Base vorzugsweise 4 mg/l



zugesetzt wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die glatten und hochglänzenden Kupferschichten bei Temperaturen von 20 bis 80°C und bei erzwungener Konvektion bis zu einer Stromdichte von 1000 A/dm² abgeschieden werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise zur Abscheidung von glatten und hochglänzenden Kupferschichten, bei hohen Stromdichten unter Anwendung von dimensionsstabilen Anoden aus sauren, zusatzhaltigen Elektrolyten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß mit Hilfe von Zusätzen Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise glatte und hochglänzenden Kupferschichten unter Einsatz von löslichen Anoden, auch bei hohen Stromdichten und erzwungener Konvektion, erzeugt werden können.

Die Verwendung löslicher Anoden hat den Nachteil, daß aus ihrer Auflösung eine instabile Anodengeometrie resultiert, die zu zeitlich unterschiedlichen Stromdichten und demzufolge zu einer veränderlichen Schichtdickenverteilung des abgeschiedenen Metalls führt, wenn die geometrische Form der Anoden über das elektrische Feld im Elektrolyten einen wesentlichen Einfluß besitzt. Letzteres ist besonders bei geringen Elektrodenabständen, die jedoch günstig für einen niedrigen Energiebedarf sind, zutreffend. Außerdem erfordern lösliche Anoden in der Regel Vorrichtungen, um die störende Beeinflussung der Metallabscheidung durch Auflöserückstände der Anoden zu verhindern, wie Anodenumhüllungen, Diaphragmen und intensive Filtration.

Derartige Umhüllungen oder Diaphragmen besitzen einen hohen elektrischen Widerstand und führen deshalb zu einer zusätzlichen Erwärmung des Elektrolyten und somit zu hohen Energieverlusten, besonders bei Anwendung hoher Stromdichten.

Ebenfalls bekannt ist, daß unlösliche Anoden eingesetzt werden können, wenn an die funktionellen Eigenschaften der herzustellenden Kupferschichten keine bedeutenden Anforderungen gestellt werden.

Bei Verwendung unlöslicher Anoden unterliegen die für die Erzeugung hochwertiger funktioneller Eigenschaften erforderlichen Zusätze generell einer Zersetzung beim Kontakt mit der Anode, die infolge der Sauerstoffentwicklung ein sehr positives Potential aufweist.

Auch bei Vermeidung eines direkten Kontaktes können im Elektrolyten gelöste, an der Anode gebildete Oxidationsmittel eine kontinuierliche Zerstörung der Zusätze hervorrufen.

Eine Arbeitsweise mit getrennten Anoden- und Kathodenraum führt zu einer Komplizierung der konstruktiven Ausführung der Anlage und zu einer beträchtlichen Erhöhung des Energiebedarfs.

Aufgrund solcher Zersetzungsreaktionen wird eine vielfach höhere Zusatzmenge gegenüber dem Betrieb mit löslichen Anoden erforderlich, wenn nicht die Betriebsfähigkeit der Elektrolyse durch die Anreicherung von Zersetzungsprodukten mit negativen Einflüssen auf die abgeschiedene Kupferschicht nach kurzer Zeit ganz unterbunden wird.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, vorzugsweise Glätte, Hochglanz und Härte bei Einsatz dimensionsstabiler Anoden zu schaffen. Dabei soll die Anwendung hoher Stromdichten und Temperaturen nach unter unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen möglich sein. Die angewandten Zusätze sollen unter dem oxidativen Einfluß der Anode nicht bedeutend schneller abgebaut werden als bei Verwendung löslicher Anoden. Mit dem Verfahren soll eine wesentliche Erhöhung der Produktivität gegenüber den bisherigen Verfahren bei gleichzeitiger Energie- und Materialeinsparung und einer bedeutend erhöhten Anwendungsbreite erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, durch die Verwendung von reversibel elektrochemisch umsetzbaren Stoffen als Zusätze zum Elektrolyten eine oxidative Zerstörung der für funktionelle Eigenschaften wirksamen Zusätze zu vermeiden. Infolge des elektrochemischen Umsatzes der Zusatzstoffe an der Anode wird Bildung von Sauerstoff oder anderen, die Zusätze zerstörenden Stoffe verhindert oder zumindest stark eingeschränkt, so daß eine hohe Stabilität der Zusätze gewährleistet wird. Als Zusatzstoffe sind alle Substanzen geeignet, die unter den jeweils gegebenen Bedingungen, wie pH-Wert, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung, chemisch stabil sind, sich elektrochemisch reversibel umsetzen lassen, die Metallabscheidung nicht nachteilig beeinflussen und auf die Zusätze keine negativen Auswirkungen haben. Erfindungsgemäß werden einem Grundelektrolyten der Zusammensetzung

| | |
|--|-----------------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: | 180 bis 250 g/l |
| H_2SO_4 : | 60 bis 120 g/l |
| Cl^- : | 2 bis 150 mg/l |

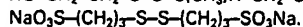
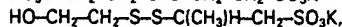
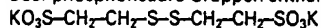
Zusatzstoffe, wie z. B. Cr^{3+} , V^{3+} , Ce^{3+} , Sn^{2+} und Fe^{2+} einzeln oder in Kombinationen zugesetzt, der zur Erzeugung glatter und glänzender Kupferschichten, nachstehende Verbindung enthält. Dabei werden die genannten Zusatzstoffe in Konzentrationen von 10^{-3} Mol/l bis 1 Mol/l zugesetzt.

Zur Erzielung glatter und hochglänzender Kupferschichten bei Temperaturen von 20°C bis 60°C , auch bei erzwungener Konvektion und bei Stromdichten bis 1000 A/dm^2 , werden dem Grundelektrolyten neben den o. g. Zusatzstoffen folgende organische Verbindungen einzeln oder in Gemischen zugesetzt:

1. Ein Disulfat mit der Gruppierung

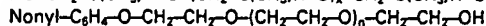
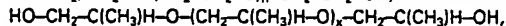
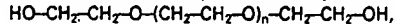


das offenkettig oder zyklisch sein kann und mindestens eine oder mehrere wasserlöslich machende Gruppen, wie sulfon- oder phosphonsaure Gruppen enthält, wie z. B.



Vorzugsweise wird 4 mg/l $\text{KO}_3\text{S--CH}_2\text{--CH}_2\text{--S--S--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_3\text{K}$ zugesetzt.

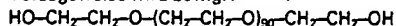
2. Ein wasserlöslicher, aliphatischer Polyether mit 8 bis 300 Ether-O-Atomen, in Mengen von 1 bis 500 mg/l , wie z. B.



mit n von 20 bis 300 und

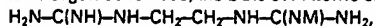
x von 8 bis 12

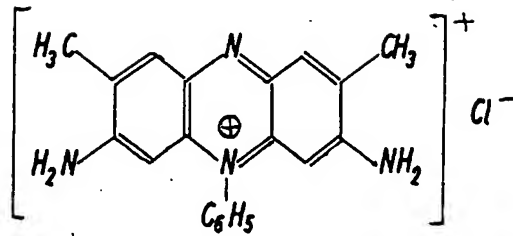
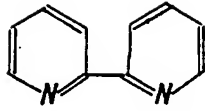
Vorzugsweise wird 20 mg/l



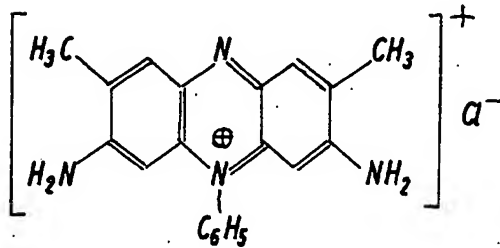
zugesetzt.

3. Eine organische Base, die 2 bis 6 N-Atome enthält, in Mengen von 1 bis 20 mg/l , wie z. B.



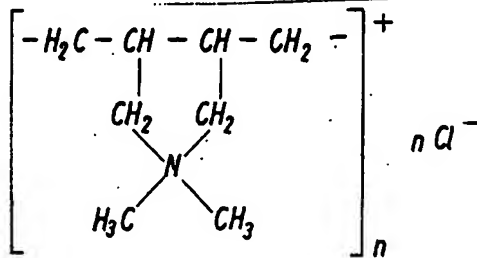


Vorzugsweise
wird 4 mg/l



zugesetzt.

4. Eine polymere organische Base, wie z. B. die polymere N,N-Dimethyl-3,4-dimethylenpyrrolidiniumverbindung der allgemeinen Formel



mit n von 40 bis 600.

Die angewandten Zusatzstoffe entwickeln ebenso wie die Zusätze zur Erzeugung der bestimmten funktionellen Eigenschaften keine störenden Abbauprodukte und können in geringen Konzentrationen angewendet werden. Sie erlauben eine kontinuierliche Regenerierung und sind analytisch bestimmbar.